

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年7月31日 (31.07.2003)

PCT

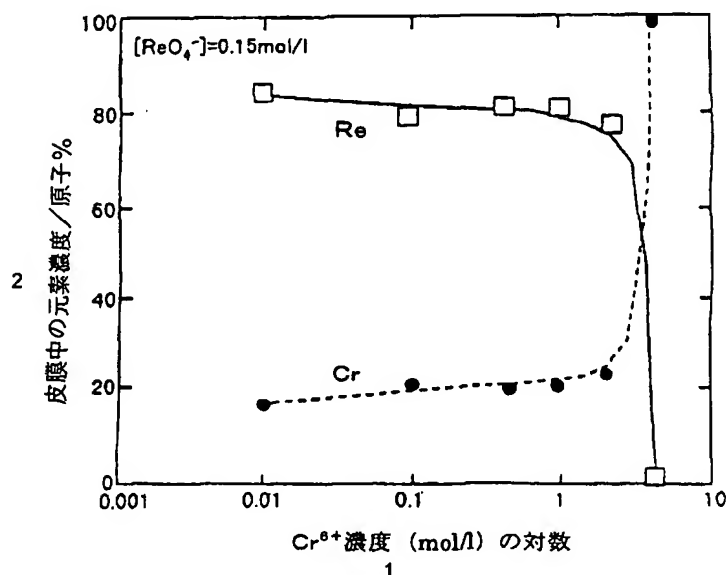
(10) 国際公開番号
WO 03/062502 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C25D 3/56 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00355 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 成田 敏夫 (NARITA, Toshio) [JP/JP]; 〒001-0901 北海道 札幌市 北区新琴似 1 条 9 丁目 7-8 Hokkaido (JP). 林重成 (HAYASHI, Shigenari) [JP/JP]; 〒060-0042 北海道 札幌市 中央区大通西 1 8 丁目 1-3 6 インフィニート大通 8 0 1 Hokkaido (JP). 吉岡 隆幸 (YOSHIOKA, Takayuki) [JP/JP]; 〒238-0313 神奈川県 横須賀市 武 3 丁目 1 1-1 4 ハイッヤマト 2 0 1 Kanagawa (JP). 八鍬 浩 (YAKUWA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒251-0862 神奈川県 藤沢市 稲荷 1-1 0-1 9-4 0 1 Kanagawa (JP). 相馬 道明 (SOUMA, Michiaki) [JP/JP]; 〒063-0826 北海道 札幌市 西区発寒 6 条 5 丁目 2-2 1 コーポ 6 条 2 0 1 Hokkaido (JP).
- (22) 国際出願日: 2003 年 1 月 17 日 (17.01.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-10752 2002 年 1 月 18 日 (18.01.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町 4-1-8 Saitama (JP). 株式会社荏原製作所 (EBARA CORPORATION) [JP/JP]; 〒144-8510 東京都 大田区 羽田旭町 1 1-1 Tokyo (JP). 札幌エレクトロプレイティング工業株式会社 (SAPORO ELECTROPLATING INDUSTRIAL CO., LTD) [JP/JP]; 〒063-0833 北海道 札幌市 西区発寒 1 3 条 1 2 丁目 2-1 5 Hokkaido (JP).
- (74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒235-0036 神奈川県 横浜市 磯子区 中原 4-2 6-3 2-2 1 1 西特許事務所 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING Re-Cr ALLOY COATING FILM THROUGH ELECTROPLATING USING Cr(IV)-CONTAINING BATH

(54) 発明の名称: Cr(IV)含有浴を用いた電解めっきによるRe-Cr合金皮膜の形成方法



1...LOG OF Cr³⁺ CONCENTRATION (mol/l)
2...CONTENT OF ELEMENT IN COATING FILM/ATOMIC %

(57) Abstract: A method for forming a Re-Cr alloy coating film through electroplating, wherein a Re-Cr alloy coating film containing Re in an amount of 60 to 90 atomic % and Cr and inevitable impurities in the balanced amount is formed by the use of an electrolytic plating bath comprising an aqueous solution containing a perrhenate ion and a chromium (IV) ion. The formation of a coating film of a Re-Cr alloy being used as a corrosion-resistant alloy coating film for a member of a high temperature device through an electroplating using an aqueous solution has allowed the impartation of high heat resistance and corrosion resistance also to a member of a device having a complicated shape, with ease and at a low cost.

[続葉有]

Best Available Copy

WO 03/062502 A1



ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

過レニウム酸イオンとクロム (IV) イオンを含む水溶液からなる電解めっき浴を用いて原子組成で Re が 60% 以上 90% 以下、不可避免的な不純物を除いて残りが Cr である Re-Cr 合金皮膜を形成する。

高温装置部材用耐食合金皮膜などに用いられる Re-Cr 合金を、水溶液電解めっきによって形成できることで、複雑形状を持つ装置部材に対しても、簡便に、かつ安価に耐熱・耐食性を付与することが可能となる。

明 細 書

1 Cr(IV)含有浴を用いた電解めっきによるRe-Cr合金皮膜の形成方法

技術分野

5 本発明は、高温装置部材用の耐食合金皮膜などに用いられるRe-Cr合金皮膜の形成方法に関わる。

背景技術

10 ジェットエンジンやガスタービンのブレードなどに用いられるNi基超合金基材は耐酸化性や耐腐食性が強く求められる。このため、表面にAl等の拡散処理を行い、例えば、 Al_2O_3 皮膜を施して高温耐酸化性を得ている。しかし、その性能は十分ではなく、基材にPtなどを用いた拡散バリアーを設けるなどの手段が開発されている。この拡散バリアー層としてReを用いると耐高温腐食性を向上させることができる。また、Reは、熱衝撃耐力(thermal shock resistance)に優れ、ロケットエンジンの燃焼器などの各種燃焼器や高温用ノズルなどの高温部材として使用されている。これまで、Re皮膜やRe合金皮膜の形成方法としては下記のようなものが知られている。

15 (1) スパッタ法または物理蒸着法

20 膜厚や組成の制御が容易である一方、①基材の大きさや形状に制限が多い、②装置が大掛かりで、操作も複雑である、③欠陥やき裂の多い皮膜が形成される、などの問題点を持つ。

1 (2) 溶射法

①欠陥の多い皮膜が形成される、②薄い膜(10 μ m以下)の形成に不向きである、③歩留まりが悪く不経済である、などの問題点を持つ。

(3) Re合金の電解めっき方法

- 5 Re含有量が最高で50重量%(原子組成ではより低い割合となる)のNi-Co-Re合金皮膜、Ni-Cr-Re合金皮膜(例えば、特許文献1, 2)やRe含有量が最高で85重量%(63原子%)の電気接点用のRe-Ni合金の皮膜(例えば、特許文献3)などが知られているが、いずれもめっき皮膜中のReの含有量が低い。

特許文献1 特開平9-302495号公報

- 10 特許文献2 特開平9-302496号公報

特許文献3 特開昭54-93453号公報

発明の開示

- 本発明は、スパッタ法や物理蒸着法などでは解決できない複雑形状への施工を
15 可能にすると共に、溶射法では解決できない薄膜施工、および、両者と比較して安価に、かつ簡便にRe-Cr合金皮膜を電解めっきで形成する方法を提供する。

本発明者らは、過レニウム酸(七価レニウム)とクロム酸(六価クロム)混合水溶液から、Re-Cr合金の電解めっきが可能なることを見出した。

- すなわち、本発明は、過レニウム酸イオンを0.01~2.0mol/L、クロム(IV)イオンを0.01~3.0mol/L含有し、pHが、0~8、液温が、10~80℃である水溶液からなるめっき浴を用いることを特徴とする電解めっき方法であり、これによって、Re-Cr合金めっきが可能となる。
20

1 過レニウム酸イオンが0.01mol/L未満では、めっき皮膜中にReは含まれず、2.0
mol/Lより多いとめっき効率が著しく低下する。また、クロム(IV)イオンが、0.0
1mol/L未満では、めっき効率が著しく低下し、3.0mol/Lより多いとCrのみが優先
的に電解析出する。したがって、過レニウム酸イオンを0.01~2.0mol/L、クロム
5 (IV)イオンを0.01~3.0mol/Lに限定した。

めっき浴のpHは0~8、めっきが行われる液温は10~80℃が好ましい。これらに
よって、被覆力(covering power)が高く、組成が均一なめっきが得られる。pHが
0未満ではめっきの被覆力が低下し、8より大きいと不溶性物質が多く液の流動性
が損なわれる。また、めっきが行われる液温が10℃より低いと電解析出効率が著
10 しく低下し、80℃より高いと被覆力が低下する。したがって、浴のpHは0~8、め
っきが行われる液温は10~80℃に限定した。より好ましくは、浴のpHが0~2、め
っきが行われる温度が40~60℃である。

また、本発明は、形成される合金皮膜の組成が、原子組成でReが60%以上90%
以下、不可避的な不純物を除いて残りがCrであることを特徴とする上記の電解め
15 っき方法であり、これによって、基材および目的に応じた機能を付与することが
可能となる。

また、本発明は、めっき浴が、0.0001mol/L以上0.03mol/L以下のクロム(III)イ
オンおよび/または0.0001mol/L以上0.03mol/L以下の硫酸イオンを含有することを
特徴とする上記の電解めっき方法であり、これらの化学種は、Crの電解析出の触
20 媒作用として働き、めっき効率の向上およびめっき斑の低減をもたらす。クロム
(III)イオンおよび/または硫酸イオンが0.0001mol/L未満では、この効果は不十分
であり、0.03mol/Lより多いと却って電流効率の低下を招く。したがって、クロム

- 1 (Ⅲ)イオンおよび/または硫酸イオン濃度は0.0001mol/L以上0.03mol/L以下に限定した。

図面の簡単な説明

- 5 第1図は、実施例および比較例のめっき皮膜組成とめっき浴中の ReO_4^- と Cr^{6+} のモル濃度およびモル濃度比の関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

(実施例)

10 実施例 1

基材として銅板を脱脂洗浄して用いた。めっき液は、無水クロム酸を用いて、 Cr^{6+} 濃度を0.01mol/Lとし、 Cr^{6+} イオン以外として、 ReO_4^- : 0.15mol/L、塩化クロム : 0.01mol/L、硫酸 : 0.01mol/Lを添加した水溶液からなるめっき液を用いた。この浴のpHは0であり、液温は50℃とし、電流密度は100mA/cm²で1時間電解を行

15 った。

実施例 2

Cr^{6+} を0.1mol/Lとした以外は実施例 1 と同じ条件で電解めっきを行った。

実施例 3

Cr^{6+} を0.5mol/Lとした以外は実施例 1 と同じ条件で電解めっきを行った。

20 実施例 4

Cr^{6+} を1.0mol/Lとした以外は実施例 1 と同じ条件で電解めっきを行った。

実施例 5

1 Cr^{6+} を2.0mol/Lとした以外は実施例1と同じ条件で電解めっきを行った。

比較例1

Cr^{6+} 濃度を0.001mol/Lとした以外は実施例1と同じ条件で電解めっきを行った。

比較例2

5 ReO_4^- を5.0mol/Lとした以外は実施例1と同じ条件で電解めっきを行った。

第1図に、実施例および比較例のめっき皮膜組成とめっき浴中の Cr^{6+} のモル濃度の関係を示す。比較例1の Cr^{6+} 濃度が0.001mol/Lの浴では、電流効率が著しく低く、安定した組成の皮膜を得ることができなかった。実施例1から5の濃度範囲の組成では、皮膜組成は約(78~82)原子%Re-(22~18)原子%Crとなり、比較例2
10 の Cr^{6+} 濃度が0.001mol/Lの浴では、ほぼ100%Crとなった。

産業上の利用可能性

高温装置部材用耐食合金皮膜などに用いられるRe-Cr合金を、水溶液電解めっきによって形成できることで、複雑形状を持つ装置部材に対しても、簡便に、かつ
15 安価に耐熱・耐食性を付与することが可能となる。

1

請 求 の 範 囲

5

1. 過レニウム酸イオンを0.01~2.0mol/L、クロム(IV)イオンを0.01~3.0mol/L含有し、pHが、0~8、液温が、10~80℃である水溶液からなるめっき浴を用いることを特徴とする電解めっきによるRe-Cr合金皮膜の形成方法。

2. 形成される合金皮膜の組成が、原子組成でReが60%以上90%以下、不可避免的な不純物を除いて残りがCrであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の電解めっきによるRe-Cr合金皮膜の形成方法。

10

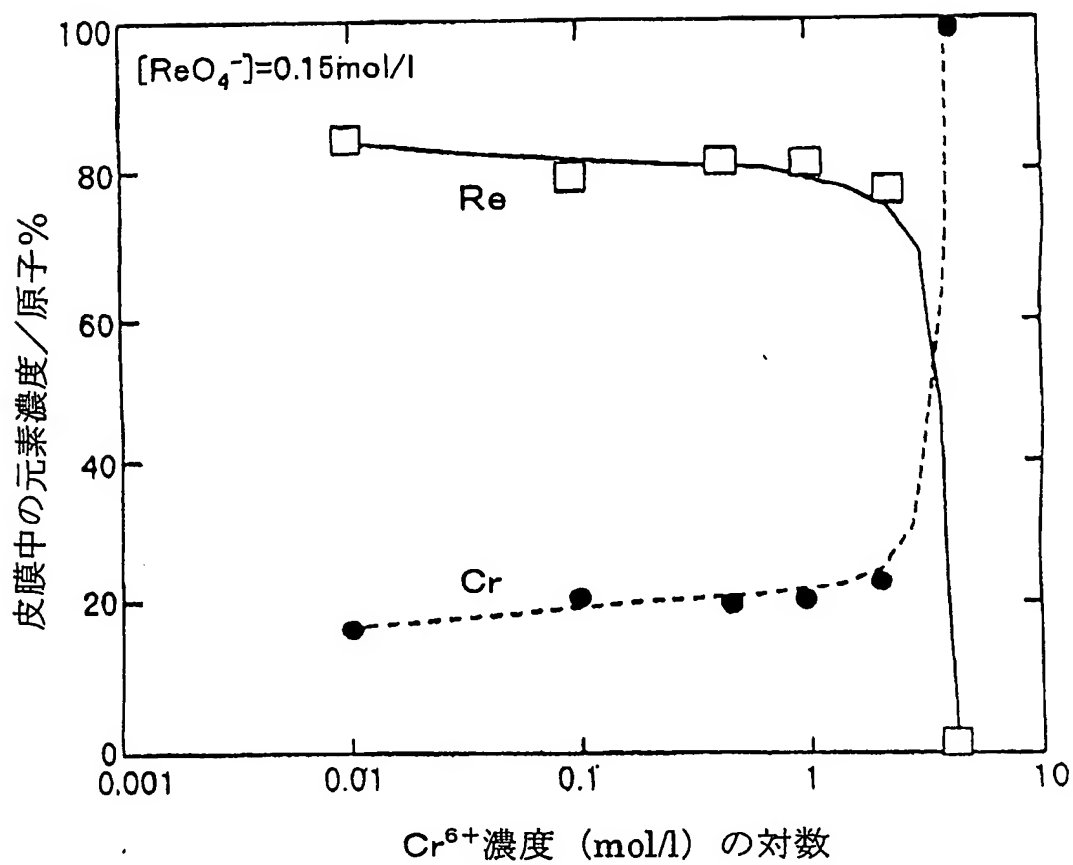
3. めっき浴が、0.0001mol/L以上0.03mol/L以下のクロム(III)イオンおよび/または0.0001mol/L以上0.03mol/L以下の硫酸イオンを含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の電解めっきによるRe-Cr合金皮膜の形成方法。

15

20

1/1

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00355

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C25D3/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C25D3/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-302496 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 November, 1997 (25.11.97), (Family: none)	1-3
A	US 4778573 A (SHINETSU CHEMICAL CO.), 18 October, 1988 (18.10.88), & JP 63-111195 A	1-3
A	US 3285839 A (AMERICAN CHEM & REFINING CO.), 15 November, 1966 (15.11.66), (Family: none)	1-3
A	US 3668083 A (SEL-REX CORP.), 06 June, 1972 (06.06.72), & CH 467340 A & FR 1573421 A & GB 1222562 A & DE 1771734 A	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
14 February, 2003 (14.02.03)

Date of mailing of the international search report
25 February, 2003 (25.02.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

International application No. .
PCT/JP03/00355

PCT/JP03/00355

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C25D3/56

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C25D3/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-302496 A (旭硝子株式会社) 1997. 11. 25 (ファミリーなし)	1-3
A	US 4778573 A (SHINETSU CHEMICAL CO.) 1988. 10. 18 & JP 63-111195 A	1-3
A	US 3285839 A (AMERICAN CHEM & REFINING CO.) 1966. 11. 15 (ファミリーなし)	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.02.03

国際調査報告の発送日

25.02.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

日比野 隆治

4E

9043

電話番号 03-3581-1101 内線 3423



C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 3668083 A (SEL-REX CORP.) 1972. 06. 06 & CH 467340 A & FR 1573421 A & GB 1222562 A & DE 1771734 A	1-3
A	福島久哲, アンモニア性クエン酸塩浴からのRe-Ni合金電着, 金属表面処理, 1985, 第36巻, 第5号, p. 198-203	1-3